

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-104142

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : 04-300238

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1992

(72)Inventor : NAOI KATSUHIKO

ASADA MANABU

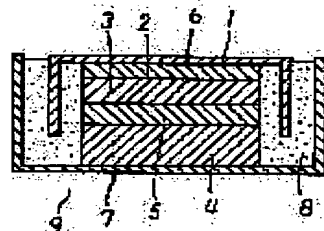
HAYASHI YOSHIKI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to enlarge the capacitance of an electric double layer capacitor and to increase its discharging/charging speed.

CONSTITUTION: A conductive polymer film 3 formed on the surface of a polymerization electrode 2 used for obtaining conductive polymer by electrolytic polymerization is, as it is, considered as a polarizable electrode. An electrolyte is impregnated into said polarizable electrode, and an electric double layer capacitor is formed by intervening separators 5. The film of this conductive polymer is turned into a microporous form by bridging during electrolytic polymerization with polyvalent anion as dopant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-104142

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/00

識別記号

3 0 1 A 7924-5E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-300238

(22)出願日 平成4年(1992)9月21日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 直井 勝彦

東京都小金井市貫井南町2-10-2

(72)発明者 浅田 学

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72)発明者 林 義記

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

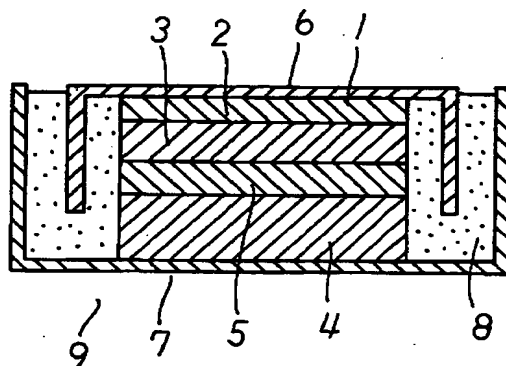
(74)代理人 弁理士 中沢 謹之助

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 電気二重層キャパシタの大容量化及び高速充放電を可能とすることを目的とする。

【構成】 導電性高分子を電解重合によって得るのに使用した重合電極2の表面に生成された導電性高分子の膜3をそのまま分極性電極とする。この分極性電極に電解液を含浸させ、セパレータ5を介在させて電気二重層キャパシタを構成する。この導電性高分子の膜を、多価のアニオンをドーバントとして電解重合時に架橋によりマイクロポーラス状とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成されてあって、前記分極性電極のうちの少なくとも一方を、電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものによって構成してなる電気二重層キャパシタにおいて、前記導電性高分子膜は、多価のアニオンをドーバントとして電解重合時に架橋によりマイクロポーラス状とされてある電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】周知のように電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、各分極性電極の集電電極と、両分極性電極間に介在する多孔性のセパレータとによって主として構成されている。各分極性電極には電解液が含浸されている。

【0003】従来では分極性電極として、活性炭または繊維状活性炭によって構成するのを普通としているが、これによると放電容量が小さく、そのため実際の使用において長時間にわたる放電を維持することができない欠点がある。また分極性電極と集電電極との接触抵抗が大きいので、大電流の取り出しが困難となる欠点がある。

【0004】分極性電極として導電性高分子を使用することも考えられているが、これから分極性電極を得るためには、導電性高分子を電解重合法または化学重合法によって生成し、これを洗浄、濾過、乾燥の工程を経由して粉末状とし、その粉末をペースト状にして分極性電極とする必要がある。そのためその製作に要する工程が極めて複雑となる。

【0005】これを解決するために、導電性高分子を電解重合によって得るのに使用した重合電極の表面に生成された導電性高分子の膜そのものによって分極性電極を構成することが、本発明者によって別途提案された。これによれば、従来の分極性電極を使用した場合よりも、放電容量が大きく、かつ内部抵抗も小さくなる効果が得られるが、この構成によると、導電性高分子の膜内部が有効に利用されていない。すなわちアニオンが導電性高分子の膜内部に取り込まれにくく、また出にくいので、高速充電が困難となり、また容量の増大化を期待することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、導電性高分子を電解重合によって得るのに使用した重合電極の表面に生成された導電性高分子の膜そのものによって分極性電極を構成する電気二重層キャパシタにおいて、高速充電を可能とし、および大容量化を図ることを目的とす

る。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性高分子を電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものをもって分極性電極とし、これを一方または両方の分極性電極として、電気二重層キャパシタとする場合に、導電性高分子の膜を、多価のアニオンをドーバントとして電解重合時に架橋によりマイクロポーラス状としたことを特徴とする。

10 【0008】

【作用】多価のアニオンをドーバントとして電解重合した導電性高分子の膜は、静電的な架橋を備えた構造となっている。またこれは脱ドーブ状態にすることによりマイクロポーラス状となる。このポーラス部分にアニオンがドーブ、脱ドーブするためその出入りが円滑に行なわれるようになり、その結果高速充電が可能となるとともに、容量が増大するようになる。

【0009】マイクロポーラスを有する導電性高分子を電解重合により作成するには次のようにすればよい。すなわちモノマーを溶解させ、かつモノマーの電解酸化反応が起こる電位においても酸化されず、安定な有機溶剤もしくは水に、モノマーと支持電解質（多価アニオン）をドーバントとして溶解させ、これを電解重合すればよい。この電解重合時に架橋によりマイクロポーラス状とされた導電性高分子の膜が、その重合電極（陽極）の表面に生成される。

【0010】ここで用いるモノマーは、ピロール、アニリン、チオフェン、フラン、セレンフェン、イソチアナフテン、フェニレンスルフィド、フェニレンオキシド、アズレン、フェニレンビニレン、チオフェニビニレン、フリレンビニレンもしくはこれらの誘導体、あるいはこれらを複数組み合わせたものが利用できる。

【0011】また多価アニオンは、複数のアニオンサイトを持つ単環炭化水素、縮合多環炭化水素、非環状炭化水素の誘導体があり、アニオンサイトとしては、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、6フッ化リン酸イオン、4フッ化リン酸イオン、4フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンが、単環炭化水素としては、ベンゼン、シクロヘキサンなどが、縮合多環炭化水素としては、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、フェナレンなどが、非環状炭化水素としては、炭素が5以上のペンタン、ヘキサン、ペンテンなどが、それぞれ利用できる。

【0012】前記のように電解重合の際に用いた陽極と、この陽極の表面に生成された導電性高分子の膜とをもってそのまま分極性電極とするか、またはその陽極の表面から剥離した導電性高分子の膜を分極性電極とし、これに電解液を含浸させ、セパレータを介して電極二重層キャパシタを構成する。

【0013】この場合電気二重層キャパシタの対をなす両分極性電極を、ともに前記のようにして得たものを利用してよいし、また一方のみを前記のようにして得たものを利用してよい。その場合他方の分極性電極は、活性炭（粉末状又は繊維状）などの表面積の大きいものを使用するとよい。

【0014】分極性電極に含浸させる電解液としては、水もしくは有機溶媒（カーボネート類、アルコール類、ニトリル類、アミド類、エーテル類などの単独又は混合物）に電解質を溶解したものが利用できる。

【0015】この場合の電解質としては、電解重合時に用いたものよりも小さな分子であればよい。具体的にはプロトン、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ホスホニウムイオンなどの単独または複数と、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、6フッ化リン酸イオン、4フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンの単独もしくは複数を組み合わせたものがよい。セバレータはポリプロピレン多孔膜が利用できる。

【0016】

【実施例】図1に本発明の実施例による電気二重層キャパシタの構成を示す。1は本発明による分極性電極で、導電性高分子の電解重合時に使用した重合電極2と、その際重合電極2の表面に生成された導電性高分子の膜3によって構成されている。4は前記した分極性電極1と対をなす他の分極性電極で、これは前記分極性電極と同じものか、または活性炭の層からなるものが使用される。両分極性電極1、4間にセバレータ5が介在する。

【0017】6はキャップ、7は缶、8はバックインである。缶7内に電解液が含浸されてある両分極性電極1、4およびセバレータ5が収納される。缶7とキャップ6はバックイン8により絶縁されている。このバックイン8は電解液の洩れ防止をも兼ねている。

【0018】図2は図1に示す構成の電気二重層キャパシタ9を単位ユニットとし、その複数を結合して構成した電気二重層キャパシタ10を示す。図中11は各分極性電極のリード電極、12は外装ケース、13は絶縁ケースである。このように単位ユニットの複数を積層して構成すると、耐電圧が上昇するようになって都合がよい。

【0019】次に本発明の実験例について説明する。第1の実験例は導電性高分子の膜の拡散係数に関するものである。この種キャパシタが高速充放電を行なえるか否かはその膜の拡散係数を測定することにより評価できる。第1の実験例では、0.1（モル/リットル）のピロールを含む0.1（モル/リットル）の1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸3ナトリウム水溶液から、定電位電解重合法（800mV vs SSCE）により金電極上にポリピロールの膜を形成した（重合電荷量2

000ミリクーロン/平方センチメートル）。この膜を0.1（モル/リットル）の塩化ナトリウムの水溶液に移し、交流インピーダンス法により拡散係数を求めた。その結果 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ （オーム/平方センチメートル）の拡散係数が得られた。なおこのときのサイクリックボルタモグラムから、この膜はカチオン交換性も示すことが確認されている。

【0020】第1の実験例と比較するために、第1の比較例として、第1の実験例の重合時の支持電解質（1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸3ナトリウム）を、0.1（モル/リットル）の塩化ナトリウムに変えた以外は、第1の実験例と全く同様に導電性高分子の膜を形成し、同様の方法により拡散係数を求めた。その結果 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ （オーム/平方センチメートル）の拡散係数が得られた。これから第1の実験例による場合の方が、大きな拡散係数となることが判明する。

【0021】第2の実験例はキャパシタとしての評価のためのものである。上述の拡散係数を求めた場合と同様に、ポリピロール膜を作成し、これを直径13mmの大きさに打ち抜き、これを正極に、また負極は1000（平方メートル/g）の表面積を有する繊維状活性炭（直径13mm）として、およびポリプロピレン多孔膜をセバレータとし、0.1（モル/リットル）の塩化ナトリウムを電解質としてキャパシタを作成した。これを1.0ボルトで充電後、0.1ミリアンペアで0.4ボルトまで定電流放電した。その結果は容量7.0ファラッド、内部抵抗は1.3オームであった。

【0022】第2の実験例と比較するために、第2の比較例として、第2の実験例における重合時の支持電解質を、0.1（モル/リットル）の塩化ナトリウムに変えた以外は、全く同様に実験した。その結果は容量3.0ファラッド、内部抵抗は2.3オームであった。これからしても本発明による場合の方が容量は大きくなり、内部抵抗も減少することが判明する。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、導電性高分子を電解重合法により得られた導電性高分子膜をもって分極性電極とするにあたり、導電性高分子の膜をマイクロポーラス状としたので、既提案の電気二重層キャパシタよりも大容量とすることができるとともに、高速充放電とすることができる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の他の実施例を示す断面図である。

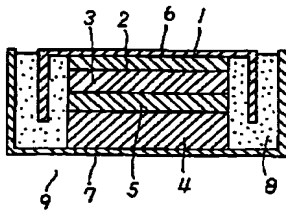
【符号の説明】

- 1 導電性高分子を備えた分極性電極
- 2 重合電極
- 3 導電性高分子の膜
- 4 分極性電極1と対をなす他の分極性電極

(4)

特開平6-104142

【図1】



【図2】

